

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

RS  
#  
5

10-23-02

10/044490  
JC971 U.S. PRO



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

**Date of Application:**

2001年 1月10日

出願番号

Application Number:

特願 2001-002258

出願人

**Applicant(s):**

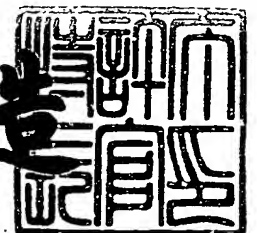
株式会社リコー

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 0003083

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 光記録媒体及びスパッタリングターゲット

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
株式会社リコー内

【氏名】 中村 有希

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
株式会社リコー内

【氏名】 加藤 将紀

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003724

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体及びスパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体において、記録層の構成元素が、主に Ag、In、Sb、Te であり、それぞれの組成比 a、b、c、d（原子%）が  $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $a + b + c + d \geq 97$  であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体において、記録層の構成元素が、主に Ag、In、Sb、Te、Ge であり、それぞれの組成比 a、b、c、d、e（原子%）が、 $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $0.3 \leq e \leq 3$ 、 $a + b + c + d + e \geq 97$  であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 3】 円盤状の基板上に第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層、金属又は合金層、UV 硬化樹脂の順に積層してなる光記録媒体において、記録層が請求項 1 及び 2 記載の組成範囲を持つ相変化型記録材料からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 4】 第 1 誘電体層の膜厚が  $30 \sim 220 \text{ nm}$ 、記録層の膜厚が  $10 \sim 25 \text{ nm}$ 、第 2 誘電体層の膜厚が  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、金属又は合金層の膜厚が  $70 \sim 250 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 3 記載の光記録媒体。

【請求項 5】 請求項 3 記載の光記録媒体において、記録線速  $9 \text{ m/sec}$  以上  $30 \text{ m/sec}$  以下で、少なくとも 1 回以上書換え可能であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 6】 請求項 1 または 2 記載の光記録媒体において、記録層の組成比が  $88 < c + d < 98$  であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 7】 請求項 4 記載の光記録媒体において、合金層が  $0.3 \sim 2.5 \text{ wt\%}$  の添加物を含む Al であり、該添加物が Ta、Ti、Cr、Si のうち少なくとも 1 種類の元素を含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項 8】 請求項 4 記載の光記録媒体において、金属又は合金層が  $0 \sim$

4 wt %の添加物を含むAgであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項9】 第九に、記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体の記録層を作製する際に用いられるスパッタリングターゲットが、構成元素が主にAg、In、Sb、Teであり、それぞれの組成比a、b、c、d（原子%）が $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $a + b + c + d \geq 97$ であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項10】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体の記録層を作製する際に用いられるスパッタリングターゲットが、構成元素が主にAg、In、Sb、Te、Geであり、それぞれの組成比a、b、c、d、e（原子%）が $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $0.3 \leq e \leq 3$ 、 $a + b + c + d + e \geq 97$ であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項11】 請求項9または10記載のスパッタリングターゲットにおいて、組成比c、dが $88 < c + d < 97$ であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録・再生を行い、かつ、書き換えが可能である相変化型情報記録媒体に関し、光メモリー関連機器、特に書き換え可能なコンパクトディスク（CD）に応用されるものである。さらに、本発明は相変化型光記録媒体用のスパッタリングターゲット及びその製法に関し、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換が可能である光記録媒体の製造に応用されるものである。

【0002】

【従来の技術】

レーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒

体の一つとして、結晶-非結晶相間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。その代表的な例として、USP 3530441号公報に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどの、いわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te系にAuを使用したものが特開昭61-219692号公報に、SnおよびAuを使用したものが特開昭61-270190号公報に、Pdを使用したものが特開昭62-19490号公報などに開示されている。いずれも添加した材料に関する提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的としてGe-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号公報、特開昭63-228433号公報）を提案するものである。

## 【0003】

しかしながら、そのいずれもが相変化型書換可能な光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとは言えない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となって未解決のまま残っている。

## 【0004】

特開昭63-251290号公報では結晶、状態が実質的に三元以上の多元化合物単層からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物（たとえば $\text{In}_3\text{SbTe}_2$ ）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら消去比が低い、記録消去に要するレーザーパワーが未だ十分に低減されてはいないなどの欠点を有している。

## 【0005】

更に、特開平1-277338号公報には  $(Sb_a Te_{1-a})_{1-Y} M_Y$  (ここで  $0.4 \leq a < 0.7$ 、 $Y \leq 0.2$  であり、MはAg、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種である。) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は  $Sb_2 Te_3$  であり、Sb過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、Mの添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率は示されておらず(本発明者らの検討結果では消し残りが認められた)、記録感度も不十分である。

## 【0006】

同様に、特開昭60-177446号公報では記録層に  $(In_{1-X} Sb_X)_{1-Y} M_Y$  ( $0.55 \leq X \leq 0.80$ 、 $0 \leq Y \leq 0.20$  であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。) なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層に  $GeTe - Sb_2 Te_3 - Sb$  (過剰) なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。

## 【0007】

加えて、特開平4-163839号公報には記録薄膜を  $Te-Ge-Sb$  合金にNを含有させることによって形成し、特開平4-52188号公報には記録薄膜を  $Te-Ge-Se$  合金にこれら成分のうちの少なくとも1つが窒化物となっているものを含有させて形成し、特開平4-52189号公報には記録薄膜が  $Te-Ge-Se$  合金にNを吸着させることによって形成し、これら記録薄膜をそれぞれ設けた光記録媒体が記載されている。しかし、これらの光記録媒体でも十分な特性を有するものを得ることはできない。

## 【0008】

これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止が解決すべき最重要課題となっている。

## 【0009】

一方、近年CD（コンパクトディスク）の急速な普及にともない、一回だけの書き込みが可能な追記型コンパクトディスク（CD-R）が開発され、市場に普及され始めた。しかし、CD-Rでは書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能なため、そのディスクは使用不能となってしまう廃棄せざるを得ない。したがって、その欠点を補いえる書き換え可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。研究開発された一つの例として、光磁気ディスクを利用した書き換え可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、CD-ROM、CD-Rとの互換がとりにくい等といった欠点を有するため、原理的に互換性確保に有利な相変化型光ディスクの実用化開発が活発化してきた。

## 【0010】

相変化型光ディスクを用いた書き換え可能なコンパクトディスクの研究発表例としては、古谷（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、70（1992）、神野（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、76（1992）、川西（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、82（1992）、T. Handa (et al) : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5226、米田（他）：第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、9（1993）、富永（他）：第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、5（1993）のようなものがあるが、いずれも、CD-Rとの互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き換えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を充分満足させるものではなかった。それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さに因るところが大きかった。

## 【0011】

これらの事情から消去比が高く、高感度の記録、消去到適する相変化型記録材料の開発、さらには高性能で書き換え可能な相変化型コンパクトディスクが望まれていた。本発明者等は、それらの欠点を解決する新材料として、AgInSbTe系記録材料を見だし提案してきた。その代表例としては、特開平3-240590号、特開平4-78031号、特開平4-232779号、特開平5-345478、特開平4-123551号、特開平8-22644号等があげら

れる。これらの混晶系記録材料は優れた記録感度、消去感度を有する。特に消去比が大きく、マークエッジ記録用の記録層として優れている。しかし現在提案されている  $\text{AgInSbTe}$  系混晶材料を記録層とした光記録媒体は記録線速度  $10 \text{ m/sec}$  以下で記録することを前提とするため、さらに  $10 \text{ m/sec}$  以上で記録する場合実用上十分な繰返し特性が得られないという欠点があった。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の第 1 の目的は、上記実情に鑑みてなされたものであり、記録線速度  $9 \text{ m/sec}$  以上  $30 \text{ m/sec}$  以下の領域で記録、消去を行う光記録方法において、最適な光記録媒体を提供することにある。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の第 2 の目的は高速で書換え可能なコンパクトディスクに最適な相変化型光記録媒体を提供することにある。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第 3 の目的は前記第 1、第 2 の目的を実現するスパッタリングターゲットを提供することにある。

## 【 0 0 1 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは光記録媒体の改善に鋭意研究を重ねた結果、前記目的に合致する光記録媒体及び光記録媒体用スパッタリングターゲットを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、

## 【 0 0 1 6 】

第一に、記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体において、記録層の構成元素が、主に  $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$  であり、それぞれの組成比  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  (原子%) が、 $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $a + b + c + d \geq 97$ であることを主要な特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

第二は、記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体において、記録層の構成元素が、主に  $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ge}$  であり、それぞれの組



成比  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  (原子%) が、 $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $0.3 \leq e \leq 3$ 、 $a + b + c + d + e \geq 97$ であることを特徴とする。

## 【0018】

第三に、円盤状の基板上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂の順に積層してなる光記録媒体において、記録層が上記第一または第三に記載した組成範囲を持つ相変化型記録材料からなることを特徴とする。

## 【0019】

第四に、上記第三に記載した光記録媒体において、第1誘電体層の膜厚が30～220nm、記録層の膜厚が10～25nm、第2誘電体層の膜厚が10～50nm、金属又は合金層の膜厚が70～250nmであることを特徴とする。

## 【0020】

第五に、上記第四に記載した光記録媒体において、該光記録媒体が記録線速9m/sec以上30m/sec以下で、少なくとも1回以上書換え可能であることを特徴とする。

## 【0021】

第六に、上記第一または第二に記載した光記録媒体において、記録層の組成比  $c$ 、 $d$  が  $88 < c + d < 98$  であることを特徴とする。

## 【0022】

第七に、上記第四に記載した光記録媒体において、合金層が0.3～2.5wt%の添加物を含むAlであり、該添加物がTa、Ti、Cr、Siのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする。

## 【0023】

第八に、上記第四に記載した光記録媒体において、金属又は合金層が0～4wt%の添加物を含むAgであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする。

## 【0024】

第九に、記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体の記録層を

作製する際に用いられるスパッタリングターゲットが、構成元素が主に Ag、In、Sb、Te であり、それぞれの組成比 a、b、c、d（原子%）が  $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $a + b + c + d \geq 97$  であることを特徴とする。

## 【0025】

第十に、記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体の記録層を作製する際に用いられるスパッタリングターゲットが、構成元素が主に Ag、In、Sb、Te、Ge であり、それぞれの組成比 a、b、c、d、e（原子%）が  $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $0.3 \leq e \leq 3$ 、 $a + b + c + d + e \geq 97$  であることを特徴とする。

## 【0026】

第十一に、上記第九または第十に記載したスパッタリングターゲットにおいて、組成比 c、d が  $88 < c + d < 97$  であるスパッタリングターゲットであることを特徴とする。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。Ag、In、Te、Sb を含む 4 元素の相変化型記録材料を主成分として含有する材料は、記録（アモルファス化）感度・速度、消去（結晶化）感度・速度、及び消去比が極めて良好なため、記録層の材料として適している。良好なディスク特性が得られる記録層組成は前記（第一）、（第二）のとおりであるが、さらに良好な記録消去特性を得るには、前記（第六）に示した要件を満足している方がよい。

## 【0028】

本発明においては、記録層の組成は記録膜を発光分析法により測定して得られる値を用いたが、その他にも X 線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、蛍光 X 線等の分析法が考えられる。その場合は、発光分析法で得られる値との比較検討をする必要がある。また一般に発光分析法の場合、測定値のおよそ  $\pm 5\%$  は分析誤差と考えられる。記録層中に含まれる物質の観測は X 線回折または電子線回折等が適している。すなわち結晶状態の判定として、電

子線回折像でスポット状及至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン及至ハローパターンが観測される場合には非結晶（アモルファス）状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて求めることができる。

## 【0029】

さらに、記録層中の化学結合状態、たとえば酸化物、窒化物等の分析には、FT-IR、XPS等の分析手法が有効である。本発明により作製されたスパッタリングターゲットにより製膜された記録層の膜厚としては10～50nm、好適には12～25nmとするのがよい。10nmより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果さなくなる。また50nmより厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。

## 【0030】

ターゲット中に、主にSbTe合金とカルコパイライト構造及び／又は閃亜鉛鉱型構造を有する化学量論組成及び／又はそれに近い組成の $\text{AgInTe}_2$ とを存在させることにより、薄膜記録層を設置した後、適切な処理（初期化）を行い、記録層の未記録状態として設けることによりにより、消去比が高く低パワーで記録－消去の繰り返し可能な光記録媒体を得ることが可能となることが知られている。

## 【0031】

カルコパイライト構造及び／又は閃亜鉛鉱型構造を有する化学量論組成及び／又はそれに近い組成の $\text{AgInTe}_2$ の結晶子の粒径は、例えばターゲットを粉碎しX線回折で得られるメインピーク（X線源Cu、 $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ の場合、約 $24.1^\circ$ ）の線幅より計算することができる。計算に際しては十分に結晶子の粒径の大きな基準サンプルで線幅の構成を行う必要がある。 $\text{AgInTe}_2$ の結晶子の粒径（d）が45nm以上の場合には、薄膜記録層を設置した後、適切な処理を施しても安定な記録消去を行うことのできる状態を得ることが困難となる。

## 【0032】

また、スパッタリング時のガスにアルゴンガスに窒素ガスを0mol%以上1

0 mol %以下混合したガスを用いることで窒素量に応じて、ディスク回転の線速、層構成等、ディスクの使用条件に最も適した記録層を得ることができる。また、窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用いることにより繰り返し記録消去の耐久性も向上する。混合ガスは所望のモル比であらかじめ混合したガスを用いても、チャンバー導入時に所望のモル比になるよう流量をそれぞれ調整してもよい。

## 【0033】

膜中の窒素含有量は5%以下のとき特に、良好な特性が得られる。O/W回数の向上以外の具体的な効果としては、変調度の向上、記録マーク（アモルファスマーク）の保存寿命の向上等があげられる。それらのメカニズムの詳細は必ずしも明確ではないが、膜中への適量の窒素混入により、膜の密度の減少、微小欠陥増加等により、構造的には粗の方向に変化する。その結果、窒素無添加の状態に比べ、膜の秩序性が緩和され、アモルファスから結晶への転移は抑制される方向になる。したがって、アモルファスマークの安定性が増し、保存寿命が向上する。更に窒素添加効果の一つとして、転移線速度の制御法としても有効である。

## 【0034】

具体的には、窒素の添加により、転移線速度すなわち最適な記録線速度を低線速度側に変化させることができる。これは、同一のターゲットを使っても、記録膜作製時のN<sub>2</sub> / Ar ガス混合比の制御のみで、相変化光ディスクの最適記録線速度を調整することができる。

## 【0035】

膜中の窒素の化学結合状態としては、Ag、In、Te、Sb、Geの中のいずれか一種以上と結合していることが望ましいが、特にTe結合した状態、具体的にはTe-N、Sb-Te-Nといった化学結合が存在した時に、O/Wの繰り返し回数向上により効果が大きい。そのような化学結合状態の分析手段としては、FT-IRや、XPS等の電子分光分析法が有効である。たとえば、FT-IRでは、Te-Nによる吸収帯は500～600 cm<sup>-1</sup>付近にそのピークをもち、Sb-Te-Nは600～650 cm<sup>-1</sup>付近にその吸収ピークが出現する。

## 【 0 0 3 6 】

更に、本発明の記録層材料にはさらなる性能向上、信頼性向上等を目的に他の元素や不純物を添加することができる。一例としては、特願平4-1488号に記載されている元素（B、N、C、P、Si）やO、S、Se、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sn、Pd、Pt、Au等が好ましい例としてあげられる。特にGeを添加した場合、記録した信号の保存信頼性、O/Wの繰り返し回数向上の効果が大きい。

## 【 0 0 3 7 】

次に本発明を添付図面に基づき説明する。図1は本発明の構成例を示すものである。基板1上に第1の誘電体層（耐熱性保護層）2、記録層3、第2の誘電体層（耐熱性保護層）4、反射放熱層5が設けられている。耐熱性保護層2、4はかならずしも記録層3の両側共に設ける必要はないが、基板1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層2を設けることが望ましい。

## 【 0 0 3 8 】

基板1の材料は通常ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板1の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

## 【 0 0 3 9 】

但し、本発明の光記録媒体を書き換え可能なコンパクトディスク（CD-Rewritable）に応用する場合には、以下のような特定の条件が付与されることが望ましい。その条件は、使用する基板に形成される案内溝（グループ）の幅（半値幅）が0.35～0.70ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）好適には0.45～0.65 $\mu\text{m}$ 、その案内溝の深さが15～60nm好適には20～50nmとなっていることである。この基板条件と前述した記録材料とディスク層構成とを組み合わせ

せることにより、互換性に優れた書換可能なコンパクトディスクの提供が可能となる。具体的には、コンパクトディスクでは、重要な溝信号特性として記録後のプッシュプル信号 (PPm; Push Pull magnitude after recording) が規定されている (CD規格参照)。そして、その範囲は、PPmが0.04~0.15、好適には0.06~0.14、最適には0.08~0.12となることが要求される。相変化を利用した書換可能なコンパクトディスクにおいて、10m/sec以上の記録線速度で主要な記録再生特性をすべて満足し、なおかつこの溝信号特性の規格を満足することは極めて困難なことであったが、本発明により初めて総合実用性能を満足する書換可能なコンパクトディスクを提供できるようになった。

## 【0040】

耐熱性保護層の材料としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの金属酸化物； $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの窒化物； $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ などの硫化物； $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。但し、耐熱性保護層2、4の融点は記録層3の融点よりも高いことが必要である。このような耐熱性保護層2、4は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

## 【0041】

第1の誘電体層（耐熱性保護層）2の膜厚としては20~200nm、好適には30~120nmとするのがよい。20nmよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をはたさなくなり、逆に200nmよりも厚くなると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。第2の誘電体層（耐熱性保護層）4の膜厚としては15~40nm、好適には20~35nmとするのがよい。15nmよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をはたさなくなり、逆に40nmよりも厚くなると界面剥離

を生じやすくなり、繰り返し記録性能も低下する。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。

#### 【0042】

反射放熱層5としては、Al、Au、Ag、Cuなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。このうち特にAl合金、Ag単体及びAg合金がコスト及び耐環境性に優れ、添加物としてはAl合金の場合、Ta、Ti、Cr、Siが優れており、またAg合金の場合、Au、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuが優れていた。このような反射放熱層5は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層は熱を効率的に逃すことが重要であり、膜厚としては、50～200nm、好適には70～180nmとするのがよい。膜厚が厚すぎると、放熱効率が良すぎて感度が悪くなり、薄すぎると感度が良いが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層との密着性が良いこと等が要求される。

#### 【0043】

本発明のスパッタリングターゲットにより成膜された記録層の処理（初期化）、記録、再生および消去に用いる電磁波としてはレーザー光、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能である。特に記録、再生および消去に用いる電磁波としては、ドライブに取付ける際小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

#### 【0044】

##### （実施例）

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但しこれらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

#### 【0045】

##### 実施例1～10、比較例1～5

表1にスパッタリングターゲットの組成、及びそれらを用いて光記録媒体を製作した場合のオーバーライト繰り返し回数（O/W回数）を示す。光記録媒体は幅0.6μm、深さ30nmでトラックピッチ1.6μmのグルーブが形成され

ているポリカーボネートディスク基板（厚さ1.2mm）に $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$  からなる第1の誘電体層（厚さ80nm）、記録層（厚さ18nm）、 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$  からなる第2の誘電体層（厚さ32nm）、1.5wt%Tiを含むAl合金からなる反射放熱層（厚さ160nm）、UV樹脂コート層（厚さ10 $\mu\text{m}$ ）を設け光記録媒体を作製した。なお記録層のスputタリングは10sccmのArガスを流しスputタリング圧力 $3 \times 10^{-3} \text{ torr}$ にしてRFパワー500Wで行った。

## 【0046】

ディスクの回転線速度は9m/sec以上30m/sec以下で各々のディスクに最適な線速度で記録した。信号変調方式はEFM変調方式を用い、レーザー記録時には照射するレーザーパルスをマルチパルス化して記録した。半導体レーザーの波長は780nm、対物レンズの開口率は0.5である。ディスク特性の評価欄は各々のディスクの記録後の反射率とO/W回数を示したO/W回数欄の×は1回書込み可能では有るがオーバーライト出来なかったことを示す。

## 【0047】

その結果、Ag、In、Sb、Te、Geそれぞれの組成比a、b、c、d、eが $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $0.3 \leq e \leq 3$ であるとき良好なディスク特性が得られていることがわかる。また比較例3、5のようにSb+Teが88at%以下では反射率が14%以下となり、CD-ROMドライブでの再生互換性が低下した。また、繰り返し記録特性が悪化した。さらに、比較例2のようにSb+Teが93%以上では反射率が高くなりすぎるために十分な信号振幅が取れないために再生時のエラーが増大する。また比較例4、6、7の組成比では9m/s以上の記録線速度でオーバーライトできなかった。なお、実施例1～10、比較例1～5で用いたターゲットは原材料を溶融冷却固化し、粉碎した後、ターゲットを焼結して作製したものである。

## 【0048】



【表 1】

表 1 - 1

	ターゲット組成				
	Ag	In	Sb	Te	Ge
実施例1	1.0	9.0	66.0	24.0	0.0
実施例2	2.0	7.0	77.0	14.0	0.0
実施例3	7.0	4.5	68.5	20.0	0.0
実施例4	0.5	5.5	81.5	12.5	0.0
実施例5	0.5	2.5	92.0	5.0	0.0
実施例6	1.5	9.0	67.5	22.0	0.0
実施例7	1.0	6.5	74.5	18.0	0.0
実施例8	1.0	7.0	70.0	21.0	1.0
実施例9	0.5	7.5	65.0	25.0	2.0
実施例10	3.0	5.0	65.0	24.0	3.0
比較例1	7.0	6.0	63.0	24.0	0.0
比較例2	2.0	1.0	93.0	4.0	0.0
比較例3	3.0	11.0	66.0	20.0	0.0
比較例4	1.0	7.5	63.5	28.0	0.0
比較例5	1.0	7.5	63.0	22.5	6.0
比較例6	4.5	5.5	62.5	27.5	0.0
比較例7	5.5	4.0	63.0	26.5	1.0

表 1 - 2

	膜組成						
	Ag	In	Sb	Te	Ge	反射率 (%)	O/W回数
実施例1	0.9	9.1	66.2	23.8	0.0	16	8000
実施例2	2.1	6.9	77.1	13.9	0.0	17	5000
実施例3	7.1	4.6	68.4	19.9	0.0	15	3000
実施例4	0.6	5.5	81.6	12.5	0.0	20	4000
実施例5	0.6	2.4	92.1	4.9	0.0	22	5000
実施例6	1.5	9.1	67.6	21.8	0.0	15	8000
実施例7	1.1	6.6	74.4	17.9	0.0	18	6000
実施例8	0.9	7.1	70.0	20.1	0.9	17	4000
実施例9	0.6	7.6	64.9	24.9	2.0	16	6000
実施例10	3.1	4.9	64.8	24.1	3.1	15	7000
比較例1	6.9	6.1	62.9	24.1	0.0	13	300
比較例2	2.0	1.1	92.9	4.0	0.0	22	500
比較例3	2.9	11.2	66.1	19.8	0.0	12	600
比較例4	1.1	7.4	63.4	28.1	0.0	17	×
比較例5	1.0	7.6	63.0	22.4	6.0	13	200
比較例6	4.4	5.6	62.4	27.6	0.0	16	×
比較例7	5.4	4.1	62.9	26.6	1.0	15	×

【 0 0 4 9 】

実施例 1 1

表 2 に実施例 1 のターゲットを窒素ガス 0、6、10、15 mol % 混合したアルゴンガスを用いてスパッタリングを行った際の記録膜組成とオーバーライト繰り返し回数を示す。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

N <sub>2</sub> /(Ar+N <sub>2</sub> ) (mol%)	Ag (at% )	In (at% )	Sb (at% )	Te (at% )	N (at% )	O/W回数
0	2.1	6.9	77.1	23.9	0	5000
6.0	1.7	6.6	76.3	23.4	2.0	4000
10.0	1.5	6.4	75.2	22.9	4.0	800
15.0	1.4	6.3	74.7	22.6	5.0	200

表 2 より窒素量が 10 mol % を超すとくり返し回数が急激に低下することがわかる。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 1 2 ～ 2 3、比較例 8 ～ 1 1

実施例 1 のターゲットを用い、実施例 1 ～ 1 0、比較例 1 ～ 5 と同様にポリカーボネートディスク基板（厚さ 1. 2 mm）に  $ZnS \cdot SiO_2$  からなる第 1 の誘電体層（厚さ 9 0 nm）、記録層（厚さ 1 8 nm）、 $ZnS \cdot SiO_2$  からなる第 2 の誘電体層（厚さ 3 4 nm）、反射放熱層（厚さ 1 6 0 nm）に用いる金属あるいは合金層を表 3 のような材料を用いて光記録媒体を作製した。表中の保存性は 8 0 °C 8 5 % R H 3 0 0 時間の保存後にエラーの増大が見られたものは×と表した。

## 【 0 0 5 2 】

【表 3】

	反射放熱層 (at%)	反射率 (%)	O/W回数	保存性
実施例12	Al99.5Ti0.5	19	2000	○
実施例13	Al97.5Ti2.5	17	3000	○
実施例14	Al98.5Ta1.5	18	3000	○
実施例15	Al98.5Cr1.5	17	2500	○
実施例16	Al98.5Si1.5	19	1500	○
実施例17	Al98.5Ti1.0Ta0.5	18	3000	○
実施例18	Ag100	20	3000	○
実施例19	Ag98Pd2	18	4000	○
実施例20	Ag98Cu2	19	3000	○
実施例21	Ag98Au2	19	5000	○
実施例22	Ag98Pt2	19	4000	○
実施例23	Ag96Pd2Cu2	17	3000	○
実施例24	Ag98Ru2	18	4000	○
実施例25	Ag98Ti2	19	5000	○
比較例8	Al95Ti5	14	200	○
比較例9	Al99Mg1	18	100	×
比較例10	Al98.5Cu1.5	14	300	×
比較例11	Ag94Pd6	13	200	○

表 3 より A l 合金を用いた反射放熱層としては T a、T i、C r、S i のうち少なくとも 1 種類の元素を 0. 3 ～ 2. 5 w t % の範囲でを含むものが良く、また、金属又は合金層が 0 ～ 4 w t % の添加物を含む A g であり、該添加物が A u、P t、P d、R u、T i、C u のうち少なくとも 1 種類の元素を含むものがオ

オーバーライト特性及び保存性が良いことがわかる。

【 0 0 5 3 】

【発明の効果】

以上のように、請求項 1 及び 2 の発明は、相変化型光記録媒体の記録層が上記特定の構成元素及び組成比であることから、オーバーライト特性の優れた光記録媒体を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

請求項 3 の発明は、相変化型光記録媒体の通常の層構成における記録層として、上記請求項 1 または 2 の発明の記録層の構成元素及び組成比を用いたことから、オーバーライト特性の優れた光記録媒体を得ることができる。

【 0 0 5 5 】

請求項 4 の発明は、上記請求項 3 における光記録媒体の各層の膜厚を最適に調整したことから、反射率が適正な範囲内にあり、オーバーライト特性及びドライブマッチングに優れた光記録媒体を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

請求項 5 の発明は、上記請求項 3 記載の光記録媒体において、該記録媒体が記録線速  $9 \text{ m/s}$  以上  $30 \text{ m/s}$  以下で、少なくとも 1 回以上書換え可能であることから、光記録媒体の書込み及び上書き速度が速くなり、コンピュータの周辺機器に用いた場合にデータの転送速度が速くなる。

【 0 0 5 7 】

請求項 6 の発明は、上記請求項 1 または 2 記載の光記録媒体における記録層の組成比が  $88 < c + d < 98$  であることから、さらに良好な記録消去特性を得ることができる。

【 0 0 5 8 】

請求項 7、8 の発明は、上記請求項 4 における光記録媒体の合金層、または金属もしくは合金層の添加物量及び添加物を特定したものであり、反射放熱層の材料組成を適正範囲に選択したことから、高い反射率を保持し、オーバーライト特性に優れ、また保存性の良好な光記録媒体を得ることができる。

【 0 0 5 9 】

請求項 9、10 及び 11 の発明は、 $\text{Ag-In-Sb-Te}$  及び  $\text{Ag-In-Sb-Te-Ge}$  ターゲットの組成を適正な範囲にしたもので、これにより上記請求項 1、2、3 及び 6 の光記録媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

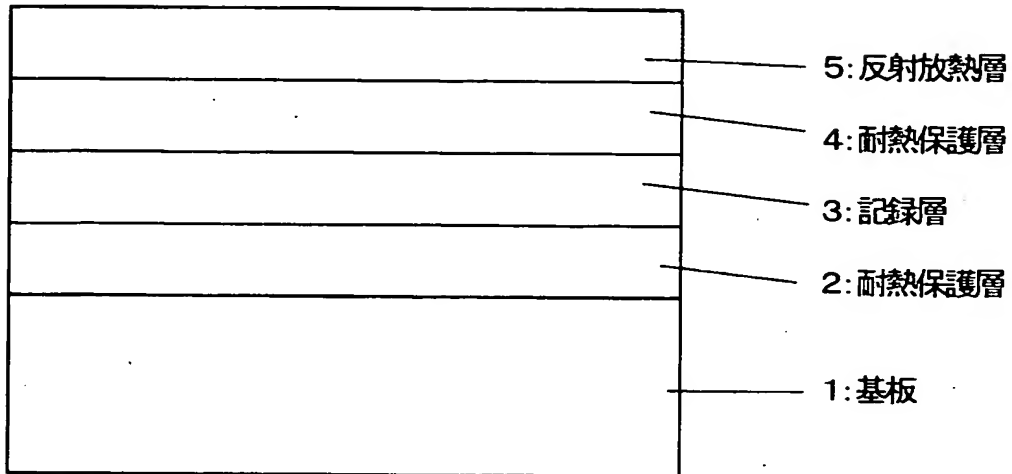
本発明の光記録媒体の一構成例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2、4 耐熱性保護層
- 3 記録層
- 5 反射放熱層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 相変化型光記録媒体光記録媒体において、記録線速度  $9\text{ m/sec}$  以上  $30\text{ m/sec}$  以下の領域で記録、消去を行うのに、最適な光記録媒体及びその媒体を製造するためのスパッタリングターゲットを得ること。

【解決手段】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行う光記録媒体の記録層の構成元素が、主に  $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$  であり、それぞれの組成比  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ （原子%）が  $0.1 \leq a \leq 7$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $64 \leq c \leq 92$ 、 $5 \leq d \leq 26$ 、 $a + b + c + d \geq 97$ であることを特徴とする。その他10項ある。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名	株式会社リコー